



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 142 842 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
10.10.2001 Patentblatt 2001/41

(51) Int Cl. 7: C03C 10/00

(21) Anmeldenummer: 01106108.2

(22) Anmeldetag: 13.03.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 08.04.2000 DE 10017698

(71) Anmelder:

- **Schott Glas**
55122 Mainz (DE)
- Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR IT NL
- **CARL-ZEISS-STIFTUNG**
trading as **SCHOTT GLAS**
55122 Mainz (DE)
- Benannte Vertragsstaaten:
GB

(72) Erfinder:

- **Melson, Sabine, Dr.**
55124 Mainz (DE)
- **Schaupert, K. Dr.**
65719 Hofheim (DE)
- **Nass, Peter, Dr.**
55120 Mainz (DE)

(74) Vertreter: **Fuchs Mehler Weiss & Fritzsche**
Patentanwälte
Postfach 46 60
65036 Wiesbaden (DE)

(54) Reinigungsfreundlicher Glaskeramikkörper

(57) Sichtscheiben für abgeschlossene Heißbereiche mit Temperaturen > 350° C, z.B. von Pyrolyse-Backöfen, bestehen typischerweise aus transparenter Glaskeramik. Beim Einsatz als Ofensichtscheibe für Kaminöfen oder in Pyrolyseherden schlagen sich dabei Verbrennungsrückstände auf den Sichtscheiben nieder, die entfernt werden müssen. Das gleiche gilt für Glaskeramikkochflächen von Kochfeldern hinsichtlich von Verkrustungen von überlaufendem Kochgut.

Die Reinigung einer solchen Scheibe ist schwierig, da die Oberfläche der transparenten Glaskeramik, die mit herkömmlichen Methoden hergestellt wird, typischerweise strukturiert und uneben ist.

Die Erfindung sieht vor, einen reinigungsfreundlichen Glaskeramikkörper aus einer gefloateten Glaskeramik herzustellen, die eine vorgegebene Oberflächenqualität, vergleichbar mit derjenigen einer gefloateten Kalk-Natron-Glasscheibe, besitzt.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen reinigungsfreundlichen Glaskeramikkörper für den Hausbereich, vorzugsweise in Anwendung als Sichtscheibe für Öfen, wie Backöfen, insbesondere von Pyrolyseherden oder Kaminöfen, oder als Kochflächen für Kochfelder.

[0002] Sichtscheiben für abgeschlossene Heißbereiche mit Temperaturen > 350° C bestehen typischerweise aus transparenter Glaskeramik. Beim Einsatz als Ofensichtscheibe für Kaminöfen oder in Pyrolyseherden schlagen sich Verbrennungsrückstände auf den Sichtscheiben nieder, die entfernt werden müssen. Zur Reinigung der Scheiben werden dabei handelsübliche Reinigungsmittel, Tücher, Schwämme und Schaber verwendet.

[0003] Die Reinigung einer solchen Scheibe ist schwierig. Oft bleiben Rückstände auf der Scheibe zurück, die sich nicht entfernen lassen. Bedingt wird dieser Zustand durch die Zusammensetzung der Rückstände und/oder die Oberflächenbeschaffenheit der Glaskeramik.

[0004] Die Oberfläche der transparenten Glaskeramik, die mit herkömmlichen Methoden hergestellt wird, ist typischerweise strukturiert und uneben. Sie ähnelt der einer Orangenhaut und weist üblicherweise eine Oberfläche mit einem R_a (Arithmetisches Mittel der absoluten Höhenabweichungen von der mittleren Ebene) von 0,35 μm bis 0,55 μm auf. Zudem befinden sich in dieser makroskopischen Struktur vereinzelt kleine Löcher oder Abhebungen von einem Durchmesser bis zu 0,5 mm. In den Vertiefungen, als auch hinter den Erhebungen der Oberfläche setzt sich der Schmutz fest und lässt sich mechanisch nicht mehr entfernen. Spezielle Reinigungsschaber und Schwämme sind bei diesem Einsatz in ihrer mechanischen Reinigungsweise beschränkt wirksam. Dabei ist gerade der Schwamm und der Schaber oftmals das Reinigungsmittel, das den besten Reinigungsgrad erzielt, da bei der Zusammensetzung der Verbrennungsrückstände handelsübliche chemische Reinigungsmittel nicht mehr wirksam sind.

[0005] Diese Reinigungsprobleme treten bei einer Sichtscheibe aus Glaskeramik, die zumindest auf einer Seite eine glatte Oberfläche hat, nicht auf.

[0006] Eine glatte Oberfläche einer Sichtscheibe aus Glaskeramik kann z.B. in bekannter Weise durch Schleifen mit anschließender Politur erreicht werden. Typischerweise wird mit einem Korn von a. 100 μ vorgeschliffen. Es folgt dann das Schleifen mit einem Korn von 12 - 15 μ . Die Feinpolitur erfolgt schließlich mit einem noch feineren Korn.

[0007] Eine glatte Oberfläche kann auch in bekannter Weise durch eine Beschichtung erzeugt werden. So sind transparente Glaskeramiken bekannt, die eine wärmereflektierende Beschichtung, z.B. SnO_2 aufweisen. Auch ist es bekannt, SiO_2 als Schutzschicht auf eine Glaskeramik-Scheibe aufzutragen. Beide Schichten glätten u.a. die Oberfläche und erleichtern die Reini-

gung.

[0008] Die vorstehenden bekannten Methoden zur Erzeugung einer Sichtscheibe aus Glaskeramik mit einer glatten Oberfläche benötigen jedoch zusätzliche 5 Schritte nach der Herstellung der Glaskeramikscheibe, was die Herstellungskosten für die Sichtscheibe erhöht.

[0009] Ähnlich liegen die Verhältnisse bei einer Glaskeramikplatte, die als Kochfläche eines Kochfeldes dient.

[0010] Glaskeramikplatten für Glaskeramik-Kochflächen werden typischerweise durch Walzen von Li-Al-Si-Glas ("Grünglas") hergestellt, das anschließend keramisiert wird. Das Glaskeramik-Material ist rot bis rotbraun eingefärbt oder ist transparent mit einer nicht transparenten Unterseitenbeschichtung.

Durch das Walzen erhält die Glaskeramikplatte eine Oberfläche mit Unebenheiten, aus denen sich Schmutzpartikel, die typischerweise durch überlaufendes Kochgut entstehen, schwer entfernen lassen. Ferner stehen dadurch bei den auf den Kochflächen aufgebrachten Dekoren einzelne Dekorbereiche über und werden bei einer mechanischen Beanspruchung bevorzugt abgerieben. Weiterhin hat die Oberfläche der Kochfläche eine Abweichung von der Ebene.

[0011] Der R_a der Rauigkeit beträgt dabei, wie eingangs bei den Sichtfenstern erwähnt, 0,35 μm bis 0,55 μm . Trotz dieser Rauigkeit ist ein Klingenschaber das effektivste Reinigungsmittel. Er reinigt besser als Schwämme und Reinigungsmittel mit Putzkörpern. Er hinterlässt allerdings in den "Vertiefungen" Reste.

Die Glaskeramik-Platten haben eine Abweichung von der Ebenheit von bis zu $\pm 0,4$ mm bei einer Größe von 300 x 300 mm. Die hierdurch entstehenden Verzerrungen der Spiegelbilder ausgedehnter Lichtquellen, wie Leuchtstoffröhren, machen sich störend bemerkbar und schränken die hochwertige Anmutung des Produktes ein.

Die Unebenheiten machen sich auch hinsichtlich der Energieübertragung nachteilig bemerkbar. Die Energieübertragung zum Geschirr bei Kochgeräten mit Glaskeramik-Kochflächen erfolgt weitgehend durch Wärmeleitung; lediglich der Wärmetransport von der Glühwendel zur Unterseite der Kochfläche geschieht durch Strahlung. Durch Unebenheiten entstehen Luftpolster zwischen der Kochfläche und dem Geschirrboden, die die Ankochdauer verlängern. Weiterhin führen sie zu einer Erhöhung der Oberflächentemperatur, wodurch sich die Verluste in die Umgebung erhöhen und der Wirkungsgrad sinkt.

[0012] Typischerweise wird die Unterseite der Kochfläche mittels einer Prägewalze mit einer Nopfung mit Wellenlänge ca. 2 mm und einer Noppenhöhe von 50 μm bis 200 μm versehen. Die unterseitige Nopfung verhindert einmal, daß erfolgreich auf Wärmekontakt basierende Heizkörper eingesetzt werden können.

Durch den verstärkten Einsatz elektronischer Steuerungen in Kochgeräten werden auch vermehrt Anzeigen

eingesetzt. Damit der glatte, ebene Eindruck des Gerätes nicht zerstört wird, werden diese unter der Glaskeramik angebracht. Wegen der Noppung des Materials sind diese Anzeigen nur mit Verzerrungen sichtbar.

Die Anbringung von Sensoren auf der Unterseite ist durch die Noppung erschwert, da bei Aufbringung durch Siebdruck keine gleichmäßige Schichtstärke erreicht werden kann. Weiterhin ist der Wärmekontakt bei angedrückten Sensoren auf der genoppten Seite schlecht.

[0012] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen reinigungsfreundlichen Glaskeramikkörper zu schaffen, der ohne nachträgliche Arbeitsschritte wie Feinschleifen oder Beschichten, eine glatte und damit reinigungsfreundliche Oberfläche besitzt.

[0013] Die Lösung dieser Aufgabe gelingt erfindungsgemäß durch einen Glaskeramikkörper gemäß Anspruch 1.

[0014] Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen ist ein Glaskeramikkörper mit einer sehr glatten Oberflächenstruktur erhältlich, die der von Kalk-Natron-Floatglas gleicht. Es ist weder ein nachträgliches Feinschleifen notwendig, noch wird eine Beschichtung aufgetragen. Die Struktur der Oberfläche wird auf einfache Weise, sozusagen von Hause aus, durch die Zusammensetzung und das Herstellungsverfahren der Glaskeramik bedingt.

[0015] Das Grünglas, d.h. das Ausgangsglas für den Keramisierungskörper, wird im Floatverfahren hergestellt. Hierdurch hat es beidseitig eine glatte ebene Oberfläche. Diese bleibt während der anschließenden Keramisierung, und bei Glaskeramikplatten für Kochflächen auch während des Dekorierens, erhalten.

Die bei der Herstellung durch Walzen unvermeidliche Feinwelligkeit tritt bei gefloatetem Material nicht auf. Hierdurch ist die Oberseite besonders eben und glatt.

[0016] Gefloatete Glaskeramikkörper nach der Erfindung lassen sich durch die glatte Oberfläche leicht reinigen, bei Sichtscheiben für Öfen von kondensierten Schwaden sowie Pyrolyserückständen oder dergleichen, und bei Glaskeramikkochflächen von angekrustetem Überlaufgut. Die Reinigung mittels Klingenschaber hinterläßt daher keine Reste.

[0017] Die mit der erfindungsgemäßen Glaskeramik hergestellten Kochflächen haben die für Floatglas typische Abweichung von der Ebenheit von $\pm 0,03$ mm bezogen auf ein Format von 300 x 300 mm (gegen 0,4 mm bei gewalztem Material). Sie zeichnen sich wegen der besseren Ebenheit durch einen besonders vorteilhaften optischen Eindruck hinsichtlich Spiegelung von Lichtquellen in der Küche oder aus dem Außenbereich aus. Hinzu kommt, daß die üblicherweise ca. 5 μ m dünne Dekorschicht auf Glaskeramikkochflächen durch die fehlende Feinwelligkeit in einer Ebene angeordnet ist. Dadurch, daß es keine hochstehenden Bereiche gibt, wird ein ungleicher Abtrag des Dekors bei mechanischer Belastung vermieden. Es wird so verhindert, daß das Dekor nach längerem Gebrauch "wolkig" wirkt.

[0018] Ferner wird der Energieeintrag verbessert.

[0019] Die Begriffe der Oberflächenrauheit werden insbesondere in der deutschen Norm DIN 4762 näher erläutert. So ist der Mittenrauhwert R_a das arithmetische Mittel der absoluten Höhenabweichungen von der

mittleren Ebene bzw. der arithmetische Mittelwert der absoluten Beträge der Abstände des Istprofils vom mittleren Profil. Dieses mittlere Profil ergibt sich dadurch, daß man durch das Istprofil innerhalb einer Bezugsstrecke ein Profil so legt, daß die Summe der werkstofffüllten Flächenstücke des Istprofils oberhalb und die Summe der werkstofffreien Flächenstücke unterhalb gleich groß sind. In Anlehnung an DIN 4762 wird der R_q = quadratische Mittenrauhwert, mittels Weißlicht-Interferenz-Mikroskopie (Meßfläche: 0,6 x 0,5 mm) bestimmt. Formelmäßig drückt sich dies aus wie folgt:

$$R_a = \frac{(|Z_1| + |Z_2| + |Z_3| + \dots + |Z_n|)}{N}$$

20

$$R_q = \sqrt{\frac{(Z_1^2 + Z_2^2 + Z_3^2 + \dots + Z_n^2)}{N}}$$

[0020] Das Herstellen von flachen Glaskeramikkörpern durch Floaten ist an sich bekannt.

Um die Herstellung solcher Glaskeramiken bei einem gefloateten Ausgangsglas zu vereinfachen, hat man dabei versucht, die Keramisierung bereits im Floatbad durchzuführen, um so die Glaskeramiken direkt zu erhalten. Dabei können Fehler im gefloateten Glas, insbesondere störende Oberflächenkristalle, die während des Floatens auftreten, nicht erkannt und beseitigt werden, wodurch die Oberflächenqualität beeinträchtigt wird.

[0021] Prinzipiell können alle bekannten gefloateten Glaskeramiken für die Herstellung des erfindungsgemäßen, reinigungsfreundlichen Glaskeramikkörpers verwendet werden.

[0022] Um eine besonders hohe Oberflächenqualität und damit eine entsprechend hohe Reinigungsfreundlichkeit zu erzielen, wird als Ausgangsglas für die Glaskeramik ein gefloatetes Glas verwendet, bei dem die Entstehung störender Oberflächendefekte beim Floaten durch die Begrenzung der Gehalte von Pt auf <300 ppb, Rh auf <3,0 ppb und ZnO auf <1,5 Gew.-%, sowie SnO₂ auf <1 Gew. % vermieden, sowie indem das Glas bei der Schmelze ohne Verwendung der üblichen Läutermittel Arsen- oder Antimonoxid geläutert wird.

[0023] Diese Gläser zeichnen sich somit durch eine Zusammensetzung aus, welche es erlaubt, die Entstehung störender Oberflächendefekte beim Floaten zu vermeiden. Floatanlagen bestehen üblicherweise aus der Schmelzwanne, in der das Glas geschmolzen und geläutert wird, einem Interface, welches den Übergang von der oxidischen Atmosphäre in der Schmelzwanne in die reduzierende Atmosphäre des nachfolgenden Anlageteils, des Floatteils, gewährleistet, in dem die Form-

gebung des Glases durch Aufgießen auf ein flüssiges Metall, meist Sn, in einer reduzierenden Atmosphäre von Formiergas, vorgenommen wird. Die Formgebung des Glases erfolgt durch Glattfließen auf dem Sn-Bad und durch sogenannte Top-Roller, die auf die Glasoberfläche eine Kraft ausüben. Während des Transportes auf dem Metallbad erkaltet das Glas und wird am Ende des Floatteiles abgehoben und in einen Kühlofen überführt.

[0024] Während der Bildung der Glasoberfläche und des Transportes im Floatbad können Wechselwirkungen zwischen Glas und Floatatmosphäre oder dem Sn-Bad zu störenden Oberflächendefekten führen.

[0025] Wenn das Glas mehr als 300 ppb Pt oder mehr als 30 ppb Rh in gelöster Form enthält, können sich durch die reduzierenden Bedingungen in der Glasoberfläche metallische Ausscheidungen von Pt- oder Rh-Partikeln bilden, die als wirksame Keime für große, bis 100 µm große, Hochquarz-Mischkristalle dienen und so eine störende Oberflächenkristallisation bewirken.

[0026] Verwendung finden diese Materialien insbesondere als Elektroden, Auskleidung, Rührer, Transportrohre, Schieber, usw.. Bei Anlagen zur Durchführung des Verfahrens zur Herstellung vorgenannter Glaskeramik werden daher zur Vermeidung der Entstehung von Oberflächenkristallen Einbauten von Werkstoffen aus Pt bzw. Rh weitgehend vermieden und durch keramische Materialien ersetzt bzw. wird deren Belastung in der Schmelzwanne bzw. Interface so gestaltet, daß die genannten Gehalte nicht überschritten werden.

[0027] Der ZnO-Gehalt ist auf 1,5 Gew.-% begrenzt. Es hat sich gezeigt, daß unter den reduzierenden Bedingungen des Floatens das Zink in der Oberfläche des Glases verarmt. Es wird dabei angenommen, daß das Zink an der Glasoberfläche teilweise reduziert wird, wodurch es aufgrund des höheren Dampfdruckes von Zn gegenüber dem Zn²⁺ in die Floatatmosphäre verdampft. Neben der für den Betrieb der Floatanlage unerwünschten Verdampfung und Abscheidung des Zn an kälteren Stellen, ist die ungleichmäßige Verteilung des Zn im Glas an der Entstehung von kritischen oberflächennahen Kristallbändern beteiligt. Diese Kristallbänder aus großen Hochquarz-Mischkristallen entstehen in Oberflächennähe dort, wo der Zn-Gehalt im Glas wieder nahezu auf den Ausgangswert angestiegen ist. Es ist daher zweckmäßig, den Ausgangswert von Anfang an klein zu halten.

[0028] Der Gehalt des Glases an SnO₂ ist auf weniger als 1 Gew.-% begrenzt. Durch Einwirkung der reduzierenden Bedingungen im Floatteil wird das SnO₂ nämlich in der Glasoberfläche z.T. reduziert. Es bilden sich überraschenderweise Kugelchen aus metallischen Sn im Glas in der unmittelbaren Glasoberfläche, die sich beim Abkühlen oder Reinigen zwar leicht entfernen lassen, jedoch kugelförmige Löcher in der Glasoberfläche zurücklassen, die für die Anwendung äußerst störend sind.

[0029] Diese Kugelchen können vermieden werden,

wenn der Gehalt an SnO₂ sehr gering ist.

[0030] Die vorgenannten Ausgangs-Gläser werden ohne Verwendung der für Gläser aus dem Li₂O-Al₂O₃-SiO₂-System üblichen Läutermittel Arsen- und/oder Antimonoxid geläutert. Unter der Einwirkung der reduzierenden Bedingungen beim Floaten werden nämlich die genannten Läutermittel unmittelbar an der Glasoberfläche reduziert und bilden störende und visuell auffällige metallische Beläge. Die Entfernung dieser für die Anwendung störenden und toxikologisch bedenklichen Beläge durch Schleifen und Polieren ist aus wirtschaftlichen Gründen unvorteilhaft. Um die Beläge zu vermeiden, wird daher zweckmäßig zum Erreichen einer geringen Blasenzahl wenigstens ein alternatives chemisches Läutermittel, wie z.B. SnO₂, CeO₂, Sulfatverbindungen, Chloridverbindungen, bevorzugt 0,2 - 0,6 Gew.-% SnO₂ der Glasschmelze zugesetzt ist. Alternativ kann die Glasschmelze auch physikalisch, z.B. mittels Unterdruck oder mittels Hochtemperatur > 1750°C geläutert werden. Somit kann die erforderliche Blasenqualität über alternative Läutermittel und/oder alternative Läuterverfahren sichergestellt werden.

[0031] Bei dem Keramisieren ist dabei dafür Sorge zu tragen, daß die durch das Floaten erzielten niedrigen Rauhigkeitswerte nicht beeinträchtigt werden, indem z. B. die Keramisierung hängend oder durch eine Luftkissenkeramisierung erfolgt, d.h. generell ohne Berührung des zu keramisierenden Glaskörpers mit einer Unterlage.

[0032] Besondere Vorteile hinsichtlich einer sehr kleinen Rauhigkeit der Oberfläche der Glaskeramik werden durch ein gefloatetes, keramisiertes Aluminosilikatglas mit nachstehender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis erzielt.

| | | |
|----|---|---------|
| 40 | Li ₂ O | 3,2-5,0 |
| | Na ₂ O | 0-1,5 |
| | K ₂ O | 0-1,5 |
| | ΣNa ₂ O + K ₂ O | 0,2-2,0 |
| | MgO | 0,1-2,2 |
| | CaO | 0-1,5 |
| | SrO | 0-1,5 |
| | BaO | 0-2,5 |
| | ZnO | 0- <1,5 |
| | Al ₂ O ₃ | 19-25 |
| 45 | SiO ₂ | 55-69 |
| | TiO ₂ | 1,0-5,0 |
| | ZrO ₂ | 1,0-2,5 |
| | SnO ₂ | 0- <1,0 |
| | ΣTiO ₂ +ZrO ₂ +SnO ₂ | 2,5-5,0 |
| 50 | P ₂ O ₅ | 0-3,0 |

[0033] Gemäß einer zweiten Weiterbildung weist das Glas in einer besonders bevorzugten Ausführungsform eine Zusammensetzung auf, in Gew.-% auf Oxidbasis von:

| | |
|---|---------|
| Li ₂ O | 3,5-4,5 |
| Na ₂ O | 0,2-1,0 |
| K ₂ O | 0-0,8 |
| ΣNa ₂ O+K ₂ O | 0,4-1,5 |
| MgO | 0,3-2,0 |
| CaO | 0-1,0 |
| SrO | 0-1,0 |
| BaO | 0-2,5 |
| ZnO | 0-1,0 |
| Al ₂ O ₃ | 19-24 |
| SiO ₂ | 60-68 |
| TiO ₂ | 1,0-2,0 |
| ZrO ₂ | 1,2-2,2 |
| SnO ₂ | 0-0,6 |
| ΣTiO ₂ +ZrO ₂ +SnO ₂ | 3,0-4,5 |
| P ₂ O ₅ | 0-2,0 |

5

10

15

20

[0034] Dieses Glas wird mit besonderem Vorteil zum Herstellen des erfindungsgemäßen Glaskeramikkörpers verwendet, weil die entsprechende Oberfläche sehr reinigungsfreundlich ist.

[0035] Dem erfindungsgemäßen Glaskeramikkörper kommt immer dann eine Verwendung zu, bei der eine Reinigungsfreundlichkeit notwendig ist. Dies ist im besonderen Maße bei Sichtscheiben für Öfen, insbesondere Backöfen, oder bei Glaskeramikkochflächen von Kochfeldern gegeben.

Patentansprüche

1. Reinigungsfreundlicher Glaskeramikkörper, bestehend aus einer gefloateten Glaskeramik, die ohne weitere Polierschritt direkt eine Oberflächenstruktur mit einer Rauheit bestimmt durch den Mittenrauhwert $R_a \leq 0,02 \mu\text{m}$ und/oder dem quadratischen Mittlerauhwert $R_q \leq 0,01 \mu\text{m}$ aufweist.

35

40

2. Glaskeramikkörper nach Anspruch 1, hergestellt aus einem gefloateten Ausgangsglas, das einen Gehalt von weniger als 300 ppb Pt, weniger als 30 ppb Rh, weniger als 1,5 Gew.-% ZnO und weniger als 1 Gew.-% SnO₂ aufweist, und das bei der Schmelze ohne Verwendung der üblichen Läutermittel Arsen- und/oder Antimonoxid geläutert ist.

45

3. Glaskeramikkörper nach Anspruch 2 mit einem gefloateten Aluminosilicatglas als Ausgangsglas.

50

4. Glaskeramikkörper nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung des Ausgangsglases (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

| | |
|---|---------|
| Li ₂ O | 3,2-5,0 |
| Na ₂ O | 0-1,5 |
| K ₂ O | 0-1,5 |
| ΣNa ₂ O+K ₂ O | 0,2-2,0 |
| MgO | 0,1-2,2 |
| CaO | 0-1,5 |
| SrO | 0-1,5 |
| BaO | 0-2,5 |
| ZnO | 0- <1,5 |
| Al ₂ O ₃ | 19-25 |
| SiO ₂ | 55-69 |
| TiO ₂ | 1,0-5,0 |
| ZrO ₂ | 1,0-2,5 |
| SnO ₂ | 0- <1,0 |
| ΣTiO ₂ +ZrO ₂ +SnO ₂ | 2,5-5,0 |
| P ₂ O ₅ | 0-3,0 |

20

ggf. mit Zusatz färbender Komponenten, wie V-, Cr-, Mn-, Fe-, Co-, Cu-, Ni-, Se-, Cl-Verbindungen.

5. Glaskeramikkörper nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung des Ausgangsglases (in Gew.-% of Oxidbasis) von:

| | |
|---|---------|
| Li ₂ O | 3,5-4,5 |
| Na ₂ O | 0,2-1,0 |
| K ₂ O | 0-0,8 |
| ΣNa ₂ O+K ₂ O | 0,4-1,5 |
| MgO | 0,3-2,0 |
| CaO | 0-1,0 |
| SrO | 0-1,0 |
| BaO | 0-2,5 |
| ZnO | 0-1,0 |
| Al ₂ O ₃ | 19-24 |
| SiO ₂ | 60-68 |
| TiO ₂ | 1,0-2,0 |
| ZrO ₂ | 1,2-2,2 |
| SnO ₂ | 0-0,6 |
| ΣTiO ₂ +ZrO ₂ +SnO ₂ | 3,0-4,5 |
| P ₂ O ₅ | 0-2,0 |

ggf. mit Zusatz färbender Komponenten, wie V-, Cr-, Mn-, Fe-, Co-, Cu-, Ni-, Se-, Cl-Verbindungen.

6. Glaskeramikkörper nach einem der Ansprüche 3 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß für das Ausgangsglas zur Vermeidung der Entstehung eines schädlichen oberflächennahen Kristallbandes beim Floaten die Beziehung (in Gew.-%) : $3,2 \times \text{ZnO} + \text{TiO}_2 \leq 4,3$ gilt.

7. Glaskeramikkörper nach einem der Ansprüche 3 bis 6, gekennzeichnet durch Gehalte von weniger

als 200 ppb Fe_2O_3 und weniger als 2,5 Gew.-% TiO_2 im Ausgangsglas, um einer störenden Einfärbung im glasigen Zustand entgegenzuwirken und um eine Lichttransmission bei 4 mm Dicke von > 89% bevorzugt, > 90% zu erreichen. 5

8. Glaskeramikkörper nach einem der Ansprüche 3 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Ausgangsglas technisch frei von BaO ist. 10

9. Glaskeramikkörper nach einem der Ansprüche 3 bis 8, **gekennzeichnet durch** einen Wärmeausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ zwischen 3,5 und $5,0 \times 10^{-6}/\text{K}$, eine Transformationstemperatur Tg zwischen 600 und 750° C und eine Verarbeitungstemperatur V_A der Glaskeramik unter 1350° C. 15

10. Glaskeramikkörper nach einem der Ansprüche 3 bis 9, **gekennzeichnet durch** einen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Glaskeramik mit Keatit-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase von weniger als $1,5 \times 10^{-6}/\text{K}$. 20

11. Glaskeramikkörper nach einem der Ansprüche 3 bis 9, **gekennzeichnet durch** einen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase von $(0 \pm 0,3) \times 10^{-6}/\text{K}$, bevorzugt $(0 \pm 0,15) \times 10^{-6}/\text{K}$ und eine Lichttransmission von > 80 %. 25

12. Glaskeramikkörper nach einem der Ansprüche 3 bis 11, **gekennzeichnet dadurch**, daß zum Erreichen einer geringen Blasenzahl wenigstens ein alternatives chemisches Läutermittel, wie z.B. SnO_2 , CeO_2 , Sulfatverbindungen, Chloridverbindungen, bevorzugt 0,2-0,6 Gew.-% SnO_2 der Glasschmelze zugesetzt ist. 35

13. Glaskeramikkörper nach einem der Ansprüche 3 bis 11, **gekennzeichnet dadurch**, daß zum Erreichen einer geringen Blasenzahl die Glasschmelze physikalisch, z.B. mittels Unterdruck oder mittels Hochtemperatur > 1750° C geläutert ist. 40

45

50

55



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|---|---|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betritt Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7) |
| X | WO 98 22405 A (CORNING INC ; BEALL GEORGE H (US); PINCKNEY LINDA R (US)) 28. Mai 1998 (1998-05-28) | 1-3,8-13 | C03C10/00 |
| A | * Seite 4, Zeile 8 - Seite 5, Zeile 30; Ansprüche * | 4-7 | |
| A | EP 0 437 228 A (CORNING FRANCE) 17. Juli 1991 (1991-07-17) * Zusammenfassung * | 1-13 | |
| Y | US 4 438 210 A (RITTLER HERMANN L) 20. März 1984 (1984-03-20) * Zusammenfassung * | 1-13 | |
| X | EP 0 945 855 A (OHARA KK) 29. September 1999 (1999-09-29) * Seite 3, Zeile 31 - Seite 5, Zeile 34 * | 1-3,8-13 | |
| Y | EP 0 576 809 A (CORNING INC) 5. Januar 1994 (1994-01-05) * das ganze Dokument * | 1-13 | RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7) |
| Y | DE 43 21 373 A (SCHOTT GLASWERKE) 5. Januar 1995 (1995-01-05) * Spalte 1, Zeile 1 - Spalte 5, Zeile 42 * | 1-13 | C03C |
| Y | DATABASE WPI Section Ch, Week 199730 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L01, AN 1997-328362 XP002174051 & JP 09 132428 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO), 20. Mai 1997 (1997-05-20) * Zusammenfassung * | 1-13 | |
| A | US 5 922 271 A (WEINBERG WALDEMAR ET AL) 13. Juli 1999 (1999-07-13) * Ansprüche 1-7 * | 1-13 | |
| | | -/- | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer | |
| DEN HAAG | 6. August 2001 | Reedijk, A | |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |
| X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur | | | |



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 10 6108

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | | | |
|--|---|------------------|---|--|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betritt Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7) | | |
| A | US 5 492 869 A (BEALL GEORGE H ET AL) 20. Februar 1996 (1996-02-20) * Spalte 1, Zeile 1 - Spalte 2, Zeile 67 * ----- | 1-13 | | | |
| RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) | | | | | |
| | | | | | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | | | |
| Recherchenort | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer | | | |
| DEN HAAG | 6. August 2001 | Reedijk, A | | | |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | | | | |
| X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur | | | | | |
| T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | | | | |

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 10 6108

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentsdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06-08-2001

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentsdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|-------------------------------|--|---|--|--|
| WO 9822405 | A | 28-05-1998 | | EP 0952966 A US 6124223 A | | 03-11-1999 26-09-2000 |
| EP 0437228 | A | 17-07-1991 | | FR 2657079 A BR 9100105 A CA 2031666 A DE 69105152 D DE 69105152 T ES 2067053 T HK 38095 A JP 4214046 A KR 160525 B SG 28295 G US 5070045 A | | 19-07-1991 22-10-1991 13-07-1991 22-12-1994 18-05-1995 16-03-1995 24-03-1995 05-08-1992 16-11-1998 18-08-1995 03-12-1991 |
| US 4438210 | A | 20-03-1984 | | DE 3345316 A | | 20-06-1984 |
| EP 0945855 | A | 29-09-1999 | | CN 1237545 A CN 1229975 A EP 0945856 A JP 2000302481 A JP 2000233941 A JP 2001019489 A JP 2001019490 A SG 72930 A SG 72933 A US 6174827 B | | 08-12-1999 29-09-1999 29-09-1999 31-10-2000 29-08-2000 23-01-2001 23-01-2001 23-05-2000 23-05-2000 16-01-2001 |
| EP 0576809 | A | 05-01-1994 | | FR 2692771 A DE 69307199 D DE 69307199 T | | 31-12-1993 20-02-1997 07-05-1997 |
| DE 4321373 | A | 05-01-1995 | | FR 2709484 A GB 2279343 A, B JP 7172862 A US 5446008 A | | 10-03-1995 04-01-1995 11-07-1995 29-08-1995 |
| JP 9132428 | A | 20-05-1997 | | KEINE | | |
| US 5922271 | A | 13-07-1999 | | DE 19622522 C FR 2749579 A JP 10139469 A | | 22-01-1998 12-12-1997 26-05-1998 |
| US 5492869 | A | 20-02-1996 | | KEINE | | |

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82